

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/21145 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/13, 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08923

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. September 2000 (13.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 45 486.8 22. September 1999 (22.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT  
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEEN, Astrid

[DE/DE]; Nordstrasse 17, 40699 Erkrath (DE). HÖF-  
FKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Str. 113, 40595  
Düsseldorf (DE). SÄTTLER, Andrea [DE/DE]; Him-  
melgeisterstr. 187, 40225 Düsseldorf (DE). OTTO, Ralf  
[DE/DE]; Oedheimer Str. 6, 74177 Bad Friedrichshall  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

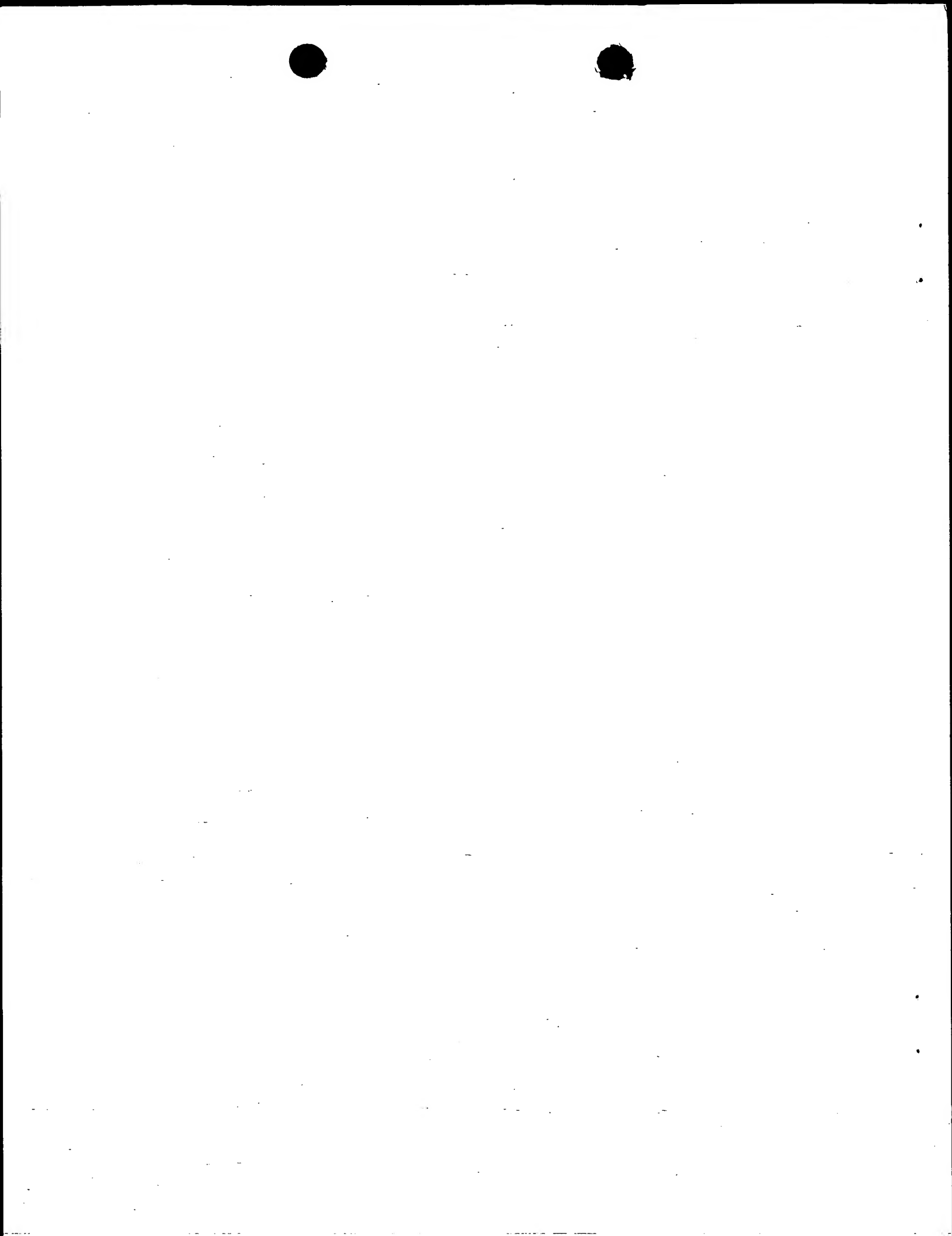
(54) Title: METHOD FOR COLORING KERATIN FIBERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR FÄRBUNG KERATINISCHER FASERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for coloring keratin fibers with dyes and/or pre-dyes. According to the inventive method, (A) at least one enzyme of the transglutaminase type and (B) at least one active substance that has a substrate activity for the enzyme are applied on the fibers. The inventive method substantially improves the color fastness properties, especially the fastness to washing of the colorations obtained with said dyes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern mit Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten, bei dem auf die Fasern (A) mindestens ein Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens ein Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, aufgebracht werden. Mithilfe dieses Verfahrens können die Echtheitseigenschaften, insbesondere die Waschechtheit, der erzielten Färbungen deutlich verbessert werden.

WO 01/21145 A1



VERFAHREN ZUR FÄRBUNG KERATINISCHER FASERN MINDESTENS EIN ENZYM VOM TYP DER  
TRANSGLUTAMINASE

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben keratinischer Fasern.

Menschliches Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Sieht man von den Blondiermitteln, die eine oxidative Aufhellung der Haare durch Abbau der natürlichen Haarfarbstoffe bewirken, ab, so sind im Bereich der Haarfärbung im wesentlichen drei Typen von Haarfärbemitteln von Bedeutung:

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich zwar durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß aber üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet. Weisen die im Verlauf der Farbausbildung gebildeten bzw. direkt eingesetzten Farbstoffe deutlich unterschiedliche Echtheiten (z. B. UV-Stabilität, Schweißechtheit, Waschechtheit etc.) auf, so kann es mit der Zeit zu einer erkennbaren und daher unerwünschten Farbverschiebung kommen. Dieses Phänomen tritt verstärkt auf, wenn die Frisur Haare oder Haarzonen

unterschiedlichen Schädigungsgrades aufweist. Ein Beispiel dafür sind lange Haare, bei denen die lange Zeit allen möglichen Umwelteinflüssen ausgesetzten Haarspitzen in der Regel deutlich stärker geschädigt sind als die relativ frisch nachgewachsenen Haarzonen.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare „Entfärbung“ eintritt.

Schließlich hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufbracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. Ein solches Verfahren mit 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt wurde in der EP-B1-530 229 beschrieben. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so daß auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muß. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erzielt werden. Auch hier können dann Probleme hinsichtlich der Echtheit der Färbungen auftreten.

Es hat daher nicht an Anstrengungen gefehlt, die Echtheit von Färbungen keratinischer Fasern zu verbessern. Eine Entwicklungsrichtung ist die Optimierung der Farbstoffe selbst bzw. die Synthese neuer, modifizierter Farbstoffmoleküle. Eine weitere Entwicklungsrichtung ist die Suche nach Zusätzen für die Färbemittel, um die Echtheit der Färbungen zu erhöhen. Eine bekannte Problemlösung ist, dem Färbemittel UV-Filter zuzusetzen. Diese Filtersubstanzen werden beim Färbeprozess zusammen mit dem Farbstoff auf das Haar aufgebracht, wodurch in vielen Fällen eine deutliche Steigerung der Stabilität der Färbung gegen die Einwirkung von Tages- oder Kunstlicht erzielt wird. Außerdem erhöhen die UV-Filter, wie in der DE-A1-198 53 111 beschrieben, auch die Waschechtheit der Färbungen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß mit einem völlig neuen enzymatischem Verfahren die Echtheitseigenschaften, insbesondere die Waschechtheit, von Färbungen keratinischer Fasern deutlich erhöht werden können.

Unter Waschechtheit im Sinne der Erfindung ist die Erhaltung der ursprünglichen Färbung hinsichtlich Nuance und/oder Intensität zu verstehen, wenn die keratinische Faser dem wiederholten Einfluß von wäßrigen Mitteln, insbesondere tensidhaltigen Mitteln wie Shampoos, ausgesetzt wird.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern mit Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten, bei dem auf die Fasern (A) mindestens ein Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens ein Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, aufgebracht werden.

Unter keratinischen Fasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden.

Ein Enzym, das bevorzugt in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, ist Transglutaminase (offizieller Name: Protein-glutamine gamma-glutamyltransferase;

EC 2.3.2.13). Dieses Enzym katalysiert bevorzugt die Reaktion des Aminosäurerestes Glutamin innerhalb eines Proteins mit einem Alkylamin zu einem N5-Alkylglutamin-Protein unter der Freisetzung von Ammoniak. Ein in der Natur bevorzugtes Alkylamin, das in dieser Reaktion eine Rolle spielt, ist die Aminosäure Lysin beziehungsweise der Aminosäurerest Lysin innerhalb eines Proteins.

Prinzipiell sind alle Enzyme mit Transglutaminaseaktivität geeignet zur Ausführung der vorliegenden Erfindung. Geeignet sind beispielsweise Transglutaminasen die aus Meerschweinchenleber, *Physarum polycephalum*, *Medicago sativa* oder *Bacillus subtilis* gewonnen werden. Besonders bevorzugt sind calciumunabhängige Transglutaminasen, wie sie beispielsweise in der EP-726 317-A2 und der EP-397 606-A1 beschrieben sind und von Ajinomoto vertrieben werden. Bevorzugt sind die Handelsprodukte Activa® WM und EB der Firma Ajinomoto, besonders bevorzugt ist Activa® WM.

Der Einsatz von Transglutaminasen in kosmetischen Formulierungen ist bereits aus der Literatur bekannt. So wird beispielsweise in der US-5,490,980 ein Mittel zu Behandlung menschlicher Haut, Haare oder Nägel beschrieben, mit dem Wirkstoffe, enthaltend eine primäre Amingruppe, an die Glutaminreste der Haut, der Haare oder der Nägel mittels Transglutaminase angelagert werden. Dieser Schrift sind aber keinerlei Hinweise auf den Gegenstand der vorliegenden Erfindung und die Erhöhung der Waschechtheit von Haarfärbungen zu entnehmen.

Unter Wirkstoff mit Substrataktivität sind erfindungsgemäß alle Substanzen zu verstehen, die mittels der Transglutaminase an das Haar angelagert werden können. Dies kann beispielsweise durch Vernetzung der Wirkstoffe mit Substrataktivität untereinander, das heißt durch Ausbildung einer Art Hülle um das Haar erfolgen. Dies kann aber bevorzugterweise auch durch kovalente Bindungen der Wirkstoffe mit Substrataktivität an die Lysin- und/oder Glutaminreste der Haare erfolgen.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Wirkstoffe mit Substrataktivität natürlich vorkommende Substanzen eingesetzt.

Besonders geeignet für diese Zwecke sind Proteine, Proteinhydrolysate und deren Derivate. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden.

Erfindungsgemäß können die Proteine und Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs eingesetzt werden.

Tierische Proteine sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Protein. Beispiele für Proteine pflanzlichen Ursprungs sind Soja-, Mandel-, Erbsen-, Algen-, Kartoffel- und Weizenprotein.

Wenngleich der Einsatz der Proteine als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitige natürliche Wirkstoffe mit Substrataktivität, wie beispielsweise Peptide, Aminosäuren und entsprechende Derivate, eingesetzt werden. Ebenfalls möglich, wenngleich weniger bevorzugt, ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder kationisch derivatisiert.

Besonders bevorzugt sind Casein, Sojaprotein und Weizenprotein. Ganz besonders bevorzugt ist Casein.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Wirkstoffe mit Substrataktivität Substanzen eingesetzt, die auf synthetischem Wege mit einer  $H_2N-R$ -Gruppe oder einer  $H_2N-(CO)-R'$ -Gruppe funktionalisiert sind, wobei R und R' für eine unverzweigte  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylengruppe stehen. Besonders bevorzugte funktionelle Gruppen sind die von Lysin beziehungsweise Glutamin abgeleiteten Gruppen  $H_2N-(CH_2)_4-$  und  $H_2N-(CO)-CH_2-CH_2-$ .

Weiterhin können erfindungsgemäß auch Monomere, wie beispielsweise Lysin und Glutamin, als Wirkstoffe mit Substrataktivität angeboten werden. Diese können sowohl als zusätzlicher Wirkstoff mit Substrataktivität als auch als alleinige Komponente

eingesetzt werden. Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, im Rahmen des Verfahrens zur Verbesserung der Waschechtheit sowohl Proteine als auch entsprechende Monomere einzusetzen, um einen schnelleren Aufbau eines dichten Netzes der Wirkstoffe mit Substrataktivität zu ermöglichen.

Die Wirkstoffe mit Substrataktivität sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% sind besonders bevorzugt. Das Massenverhältnis des Enzyms vom Typ der Transglutaminase zum Wirkstoff mit Substrataktivität beträgt bevorzugterweise 1:4000 bis 1:1, besonders bevorzugt ist ein Massenverhältnis von 1:2000 bis 1:50.

Hinsichtlich des zeitlichen Ablaufs des Färbeverfahrens unterliegt die Erfindung keinerlei Beschränkungen. Neben der Möglichkeit alle drei Komponenten (Färbezubereitung, Enzym vom Typ der Transglutaminase und Wirkstoff mit Substrataktivität) gleichzeitig auf das Haar aufzubringen, ist es prinzipiell möglich, drei separate Zubereitungen, enthaltend (a) die Färbezubereitung, (b) den Wirkstoff mit Substrataktivität und (c) das Enzym vom Typ der Transglutaminase nacheinander in beliebiger Reihenfolge auf die Fasern aufzubringen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die drei Komponenten (a), (b) und (c) in dieser Reihenfolge auf die Fasern aufgebracht, wobei die Fasern nach Anwendung der Komponente (a) gespült werden können. Auch eine separate Anwendung der Komponenten in der Reihenfolge (a) (c) (b) ist erfindungsgemäß. Hierbei sollte allerdings zwischen den einzelnen Schritten, insbesondere zwischen den Schritten (b) und (c), kein allzu großer zeitlicher Abstand liegen, so daß die Fasern zwischen den Schritten nicht trocknen.

Obwohl diese 3-stufigen Verfahren zu den gewünschten Effekten führen, kann es bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Verfahren in einem 2-Schritt-Prozeß durchzuführen, da diese Prozesse einfacher anzuwenden sind. Bei den 2-stufigen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Färbezubereitung und die Zubereitung enthaltend das Enzym vom Typ der Transglutaminase separat anzuwenden. Dabei kann



der Wirkstoff mit Substrataktivität sowohl gemeinsam mit der Färbezubereitung als auch gemeinsam mit der Enzymzubereitung aufgebracht werden. Besonders bevorzugt ist es, den Wirkstoff mit der Substrataktivität gemeinsam mit der Enzymzubereitung anzuwenden.

Die Enzymzubereitung wird üblicherweise nach der eigentlichen Haarfärbung, d. h. nach dem Ausspülen des Oxidationsfärbemittels, dem Ausspülen des Färbemittels mit naturanalogen Farbstoffvorprodukten oder dem Aufbringen des nur direktziehende Farbstoffe enthaltenden Tönungsmittels, auf das noch feuchte Haar aufgebracht. Obwohl die Zubereitung prinzipiell auf dem Haar verbleiben kann, wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Zubereitung, die das Enzym enthält, nach einer Einwirkzeit von 3 bis 120 Minuten ausgespült. Dieses Ausspülen kann mit reinem Wasser erfolgen. Einwirkzeiten von 15 bis 30 Minuten haben sich in den meisten Fällen als ausreichend erwiesen.

Unabhängig von dem Ablauf des Färbeverfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Enzymzubereitung bei einer Temperatur von 20 bis 55 °C, insbesondere von 35 bis 50°C, anzuwenden.

Die Art der Zubereitung der Enzymzubereitung unterliegt keinen prinzipiellen Einschränkungen. Erfindungsgemäß geeignet sind insbesondere wäßrige, alkoholische und ölige Zubereitungen sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind wäßrige Zubereitungen. Es kann sich beispielsweise um Lösungen, Dispersionen, Emulsionen (Wasser in Öl-Emulsionen, Öl in Wasser-Emulsionen sowie multiple Emulsionen und PIT-Emulsionen) handeln. Der pH-Wert dieser Zubereitungen liegt in der Regel bei 2 bis 10, bevorzugt bei 4 bis 9 und besonders bevorzugt bei 6 bis 8.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Enzymzubereitungen in Form einer verdickten Lösung formuliert. Zu diesem Zweck werden die Mittel mit Verdickungsmitteln wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginat, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen,

Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol oder auch Polylacrylsäurepolymere angedickt. Bevorzugt werden die Enzymzubereitungen niedrigviskos formuliert.

Die Enzymzubereitungen können außer dem Enzym und ggf. dem Wirkstoff mit Substrataktivität alle üblichen Bestandteile enthalten, die für die Behandlung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, geeignet sind. Bevorzugt sind wäßrige Zubereitungen. Unter wäßrigen Zubereitungen werden im Rahmen der Erfindungen solche Mittel verstanden, die mindestens 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Enzymzubereitung mindestens ein Tensid enthält. Es kann sich dabei sowohl um anionische, ampholytische, zwitterionische oder nichtionogene Tenside als auch um kationische Tenside handeln. Der Fachmann kann einen eventuellen Einfluß der verschiedenen Tenside auf die Aktivität des Enzyms vom Typ der Transglutaminase gegebenenfalls durch einfache Vorversuche überprüfen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Kombination aus anionischen und nichtionischen Tensiden oder eine Kombination aus anionischen und amphoteren Tensiden eingesetzt.

Es hat sich aber in Einzelfällen als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus amphoteren oder nichtionischen Tensiden auszuwählen, da diese in der Regel den erfindungsgemäßen Färbeprozess weniger beeinflussen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Mitteln alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe

mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykol-ether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel  $R^1O-(Z)_x$ . Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest  $R^1$  enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest  $R^1$  enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste  $R$  Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R<sup>1</sup>

- im wesentlichen aus C<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, daß eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO<sup>(-)</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>(-)</sup>-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside

sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quaternären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von

Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Enzymzubereitungen bevorzugt mindestens eine Ölkomponente.

Erfindungsgemäß geeignete Ölkomponenten sind prinzipiell alle wasserunlöslichen Öle und Fettstoffe sowie deren Mischungen mit festen Paraffinen und Wachsen. Als wasserunlöslich werden erfindungsgemäß solche Stoffe definiert, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C kleiner als 0,1 Gew.-% beträgt. Der Schmelzpunkt der einzelnen Öl- oder Fettkomponenten liegt bevorzugt unterhalb von etwa 40 °C. Öl- und Fettkomponenten, die bei Raumtemperatur, d. h. unterhalb von 25 °C flüssig sind, können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein. Bei Verwendung mehrerer Öl- und Fettkomponenten sowie ggf. festen Paraffinen und Wachsen ist es in der Regel jedoch auch ausreichend, wenn die Mischung der Öl- und Fettkomponenten sowie ggf. Paraffine und Wachse diesen Bedingungen genügt.

Eine bevorzugte Gruppe von Ölkomponenten sind pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls.

Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.

Eine weitere, besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß als Ölkomponente einsetzbarer Verbindungen sind flüssige Paraffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-buty-

lether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.

Ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbare Ölkomponenten sind Fettsäure- und Fettalkoholester. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat, Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat und n-Butylstearat.

Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykoldioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und



Neopentylglykoldi-capylat erfindungsgemäß verwendbare Ölkomponenten dar, ebenso komplexe Ester wie z. B. das Diacetyl- glycerinmonostearat.

Schließlich können auch Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen als erfindungsgemäß wirkende Ölkomponenten eingesetzt werden. Die Fettalkohole können gesättigt oder ungesättigt und linear oder verzweigt sein. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Enzymzubereitungen enthalten gemäß einer bevorzugten Ausführungsform einen Pflegestoff. Dieser Pflegestoff ist bevorzugt ausgewählt aus kationischen Polymeren und Silikonen.

Eine erste Gruppe von kationischen Polymeren sind die sogenannten „temporär kationischen“ Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt.

Unter den kationischen Polymeren sind aber die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in

der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und

- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), Polyquaternium-32, Polyquaternium-35 und Polyquaternium-37 (Handelsprodukte z. B. Salcare® SC 92 und Salcare® SC 95) bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat® ASCP 1011, Gafquat® HS 110, Luviquat® 8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate, polymere Dimethyldiallylammoniumsalze, Polyquaternium-27 und deren Copolymere sowie Polymere vom Typ Polyquaternium-2. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer® JR 400, und Polymere vom Typ Polyquaternium-2, insbesondere das Handelsprodukt Mirapol® A-15, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Die kationischen Polymeren sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Geeignet als Pflegestoff in Kombination mit oder alternativ zu kationischen Polymeren sind auch Ampho-Polymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d. h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, und solche Polymeren zusammengefaßt, die -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-

(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat®2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere.

Erfindungsgemäß verwendbare Pflegestoffe sind weiterhin Silikonöle und Silikon-Gums, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte DC 344 und DC 345 von Dow Corning, Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80) und das Handelsprodukt Fancorsil® LIM-1. Ein geeignetes anionisches Silikonöl ist das Produkt Dow Corning®1784.

Neben dem Enzym vom Typ der Transglutaminase und den weiteren, oben genannten bevorzugten Komponenten können die Enzymzubereitungen prinzipiell alle weiteren, dem Fachmann für solche kosmetischen Mittel bekannten Komponenten enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,

- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Obwohl der erfindungsgemäße Effekt prinzipiell bei Haaren jeglicher Art beobachtet werden kann, hat sich gezeigt, daß es besonders bevorzugt sein kann, das erfindungsgemäße Verfahren auf vorbehandelten Haaren anzuwenden. Im Rahmen einer Modellvorstellung, die den Gegenstand der Erfindung nicht einschränken soll, wird angenommen, daß die Anlagerung der Wirkstoffe mit Substrataktivität verbessert werden kann, wenn die Oberfläche der Haare durch die Vorbehandlung mehr freiliegende funktionelle Gruppen aufweist.

Diese Vorbehandlung kann gemäß einer ersten Ausführungsform des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung ein oxidativer Prozeß sein. Als Oxidationsmittel kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage.

Bevorzugte anorganische Verbindungen sind Wasserstoffperoxid, Bromate, Chlorate, Iodate, Perchlorate, Peroxodisulfate, Chlorite, Bromite, Perborate, Peroxocarbonate,

Peroxodiphosphate sowie Eisen(III)-, Cer(IV)- und Ruthenium(III)-Salze. Sofern es sich bei dem Oxidationsmittel um ein Salz handelt, wird das Gegenion aus den physiologisch verträglichen Ionen ausgewählt. Bei den Kationen sind dies bevorzugt Alkalimetallionen, insbesondere Kalium und Natriumionen, Erdalkalimetallionen, insbesondere Magnesiumionen, Aluminiumionen sowie Ammonium- und Mono-, Di- und Triethanolammoniumionen. Bei den Anionen sind dies bevorzugt Sulfat-, Halogenid-, insbesondere Chlorid-, Phosphat-, Acetat-, Tartrat- und Citrationen.

Besonders bevorzugte anorganische Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid, Natriumbromat, Natriumperborat, Natriumpercarbonat sowie Ammonium-, Natrium- und Kaliumperoxodisulfat. Ganz besonders bevorzugt ist Wasserstoffperoxid.

Bevorzugte organische Verbindungen sind

- Benzochinone, wie z. B. 1,4-Benzochinon, 2-Methyl-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon, 2-Chlor-1,4-benzochinon, 2-Dimethylamino-1,4-benzochinon, 2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon, 1,4-Naphthochinon und 1,2-Naphthochinon,
- Percarbamid,
- Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxid an Melamin, Polyvinylpyrrolidon und Harnstoff,
- Flavinderivate und
- Azodicarbonamid.

Besonders bevorzugte organische Verbindungen sind Benzochinone, Percarbamid und Melaminperhydrat.

Diese Vorbehandlung kann aber auch gemäß einer zweiten Ausführungsform des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung ein reduktiver Prozeß sein. Beispiele für geeignete Reduktionsmittel sind Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Thioglycerol, Mercaptopropionsäure, Natriumhydrogensulfit, Ammoniumhydrogensulfit, Cysteamin, Dithiothreitol, Thioäpfelsäure oder  $\alpha$ -Mercaptoethylsulfonsäure

Bevorzugte Reduktionsmittel sind Thioglykolsäure und deren Ester, Natriumhydrogensulfit, Ammoniumhydrogensulfit, und Cysteamin.

Diese Vorbehandlung kann gemäß einer dritten Ausführungsform des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung auch durch Enzyme erfolgen. Als erfindungsgemäß besonders geeignet haben sich Protein-Disulfitisomerase, Amylase, Protease, Esterase, Pronase und Lipase erwiesen. Bevorzugte Proteasen sind die Serinproteasen, wie beispielsweise Trypsin, Chymotrypsin oder Subtilisin (beispielsweise Alcalase®, Handelsprodukt der Firma Novo Nordisk; Blap®, Handelsprodukt der Firma Henkel), und die Cysteinproteasen.

Diese Vorbehandlung kann in einem separaten Schritt unmittelbar vor dem Färbeverfahren durchgeführt werden, kann aber auch bereits längere Zeit zurückliegen. So kann beispielsweise eine Dauerwellbehandlung oder eine zurückliegende oxidative Färbung oder Aufhellung der Haare bereits den durch die Vorbehandlung gewünschten Effekt bewirken. Ebenso ist dieser Effekt auf Haaren zu beobachten, die eine Schädigung durch Umwelteinflüsse, wie beispielsweise UV-Licht, aufweisen.

Da derart vorbehandelte Fasern poröser sind, stellt sich bei den Haarfärbeverfahren des Standes der Technik häufig das Problem, daß der Farbaufzug und die Echtheitseigenschaften der erzielbaren Färbungen auf derartigen Fasern deutlich verschlechtert sind. Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Haarfärbeverfahrens besteht daher darin, daß auf derart vorbehandelten Haaren Färbungen mit einer deutlich verbesserten Waschechtheit ermöglicht werden.

Hinsichtlich des Färbevorganges sind erfindungsgemäß alle dem Fachmann bekannten Verfahren umfaßt, bei denen auf das, gegebenenfalls angefeuchtete, Haar ein Färbemittel aufgebracht wird und dieses entweder für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird oder ganz auf dem Haar belassen wird. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. das oben genannte



Buch von Kh. Schrader, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

Die Zusammensetzung der Färbe- oder Tönungszubereitung unterliegt keinen prinzipiellen Einschränkungen.

Als Farbstoff(vorprodukt)e können

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und Kuppler-Typ,
  - natürliche und synthetische direktziehende Farbstoffe und
  - Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate,
- sowie Mischungen von Vertretern einer oder mehrerer dieser Gruppen eingesetzt werden.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Geeignete Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 931 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders vorteilhafte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-

aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler-Typ werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Beispiele für solche Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihy-

- droxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
  - Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
  - Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
  - Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
  - Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Besonders geeignete Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Besonders geeignete direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

In der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee,

Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

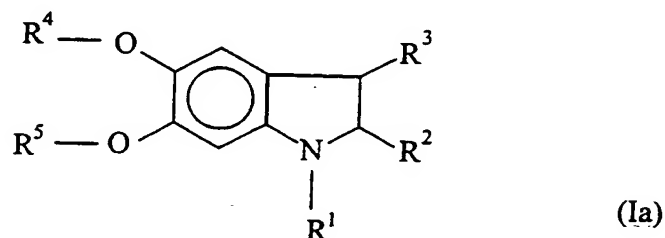
Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Sowohl die Oxidationsfarbstoffvorprodukte als auch die direktziehenden Farbstoffe sind in den Färbezubereitungen bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (Ia),



in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine  $-COOH$ -Gruppe, wobei die  $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe,

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der

$R^6$  steht für eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe, und

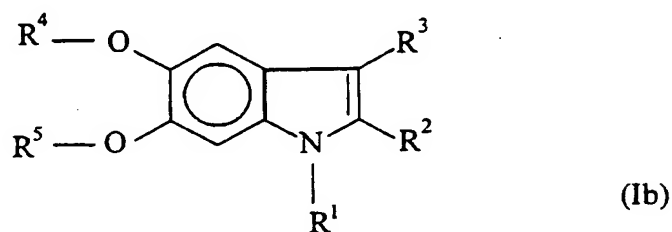
$R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (Ib),



in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine  $-COOH$ -Gruppe, wobei die  $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe,

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der

$R^6$  steht für eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe, und

$R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydro-

chloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren und  $\omega$ -Aminocarbonsäuren. Unter den  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methylpropanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von  $\omega$ -Aminosäuren wie  $\omega$ -Aminocapronsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen

eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel. So können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.



Unabhängig davon, welches der oben genannten Vorgehen im Rahmen des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens gewählt wird, kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt  
und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche  
Metallionen sind beispielsweise  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  
 $\text{Al}^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . Die Metallionen können prinzi-  
piell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden.  
Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Ver-  
wendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als  
auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von (A) mindestens einem  
Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens einem Wirkstoff, der eine  
Substrataktivität für das Enzym aufweist, zur Verbesserung der Waschbarkeit von  
Färbungen keratinischer Fasern.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein zweiteiliges Kit zum Färben  
keratinischer Fasern, das eine erste Zubereitung, enthaltend eine (a)  
Färbemittelzusammensetzung und (b) einen Wirkstoff mit Substrataktivität, und eine  
zweite Zusammensetzung, enthaltend (c) ein Enzym vom Typ der Transglutaminase,  
enthält.

Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein zweiteiliges Kit zum Färben  
keratinischer Fasern, das eine erste Zubereitung, enthaltend (a) eine  
Färbemittelzusammensetzung und (c) ein Enzym vom Typ der Transglutaminase, und  
eine zweite Zusammensetzung, enthaltend (b) einen Wirkstoff mit Substrataktivität,  
enthält.

Ein fünfter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein dreiteiliges Kit zum Färben  
keratinischer Fasern, das (a) eine Färbezusammensetzung, (b) eine Zusammensetzung,

enthaltend einen Wirkstoff mit Substrataktivität, und (c) eine Zusammensetzung, enthaltend ein Enzym vom Typ der Transglutaminase, enthält.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

### Beispiele

#### Beispiel 1: Farbfixierung einer oxidativen Färbung

##### a) Vorbehandlung

Strähnen der Fa. Kerling (0,5g Kerling, Naturweiß) wurden fünf herkömmlichen Dauerwellbehandlungen mit dem Handelsprodukt Poly Lock-Normale Dauerwelle unterzogen. Im Rahmen einer Dauerwellbehandlung wurden die Fasern jeweils in einem ersten Schritt für 30 Minuten bei Raumtemperatur der Reduktionslösung (enthaltend 7,9 Gew.-% Thioglykolsäure) ausgesetzt, mit reinem Wasser gespült und anschließend bei Raumtemperatur für 10 Minuten fixiert (Oxidationslösung, enthaltend 2,6 Gew.-% Wasserstoffperoxid). Nach der oxidativen Behandlung wurden die Fasern jeweils erneut gespült und getrocknet.

##### b) Färbung

Zur Färbung wurde auf die Strähnen eine Mischung aus 1g einer Färbecreme (Handelsprodukt Poly Diadem Pflege-Creme-Coloration Rotbuche, enthaltend die Farbstoffvorprodukte p-Toluyldiamin, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, Resorcin und 5-Amino-2-methylphenol) und 1 ml einer wäßrigen 6 %igen Wasserstoffperoxidlösung aufgetragen und dort 30min bei 32°C belassen. Danach wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

##### c) Farbfixierung

Zur Farbfixierung wurden die Strähnen jeweils bei einer Temperatur von 50°C zunächst 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Casein-Lösung (30mg/ml, mit Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) -HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) und anschließend 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Transglutaminase-Lösung (50mg/ml Activa® WM<sup>1</sup>, entsprechend 0,5mg/ml Aktivsubstanz; mit TRIS-HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) getaucht.

<sup>1</sup> Pulverförmiges Handelsprodukt, 1 Gew.-% Transglutaminase in 99Gew.-% Dextrin

## d) Überprüfung der Waschechtheit

Zum Nachweis des Waschechtheit wurden die Strähnen abschließend mit einem herkömmlichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Der Waschvorgang wurde insgesamt sechsmal durchgeführt.

Die Färbung der Strähnen wurde farbmétrisch an 4 Meßpunkten mit dem Gerät Datacolor Text Flash, der Firma Data Color International vermessen, die Meßergebnisse mit der Software Data Color Tools QC gemäß Formel (I) ausgewertet und in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Als Referenz diente die Färbung einer Strähne nach den Behandlungsschritten a), b) und d) (Versuch 1a; keine Farbfixierung).

$$\frac{K/S_{\text{Probe}}}{K/S_{\text{Referenz}}} * 100 = \text{Farbstärke}[\%] \quad (\text{I})$$

mit K = Absorptionskoeffizient

S = Struekoeffizient

K/S = Reflektionskoeffizient

Zusätzlich wurde gemäß Formel (II) der  $\Delta E$ -Wert des CIELAB-Farbsystems ermittelt

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2} \quad (\text{II})$$

|            | Strähnenbehandlung         | $\Delta E$ | Farbstärke in % |
|------------|----------------------------|------------|-----------------|
| Versuch 1a | Schritte a), b) und d)     | 0          | 100             |
| Versuch 1b | Schritte a), b), c) und d) | 6,14       | 138             |

Die mit Transglutaminase und Casein behandelten Strähnen fühlten sich auch nach dem Shampooieren gefestigt an. Strähnen, die nur mit Casein und nicht mit Transglutaminase behandelt wurden, wiesen diesen Effekt nach dem Shampooieren nicht auf.

### Beispiel 2: Farbfixierung einer oxidativen Färbung

#### a) Vorbehandlung

Strähnen der Fa. Kerling (0,5g Kerling, Naturweiß) wurden zwei herkömmlichen Dauerwellbehandlungen mit dem Handelsprodukt Poly Lock-Normale Dauerwelle unterzogen. Im Rahmen einer Dauerwellbehandlung wurden die Fasern jeweils in einem ersten Schritt für 30 Minuten bei Raumtemperatur der Reduktionslösung (enthaltend 7,9 Gew.-% Thioglykolsäure) ausgesetzt, mit reinem Wasser gespült und anschließend bei Raumtemperatur für 10 Minuten fixiert (Oxidationslösung, enthaltend 2,6 Gew.-% Wasserstoffperoxid). Nach der oxidativen Behandlung wurden die Fasern jeweils erneut gespült und getrocknet.

#### b) Färbung

Zur Färbung wurde auf die Strähnen eine Mischung aus 1g einer Färbecreme (Handelsprodukt Poly Diadem Pflege-Creme-Coloration Rotbuche, enthaltend die Farbstoffvorprodukte p-Toluyldiamin, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, Resorcin und 5-Amino-2-methylphenol) und 1 ml einer wäßrigen 6 %igen Wasserstoffperoxidlösung aufgetragen und dort 30min bei 32°C belassen. Danach wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

#### c) Farbfixierung

Zur Farbfixierung wurden die Strähnen jeweils bei einer Temperatur von 50°C zunächst 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Soja-Lösung (30mg/ml, mit TRIS-HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) und anschließend 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Transglutaminase-Lösung (50mg/ml Activa® WM, entsprechend 0,5mg/ml Aktivsubstanz; mit TRIS-HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) getaucht.

In Versuch 2c) wurden die Strähnen bei einer Temperatur von 35°C 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Soja-Lösung (30mg/ml, mit TRIS-HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt), die mit 100µl einer wäßrigen Transglutaminase-Lösung (50mg/ml Activa® WM,

entsprechend 0,5mg/ml Aktivsubstanz; mit TRIS-HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) versetzt wurde, getaucht.

d) Überprüfung der Waschechtheit

Zum Nachweis des Waschechtheit wurden die Strähnen abschließend mit einem herkömmlichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Der Waschvorgang wurde insgesamt sechsmal durchgeführt.

Die Färbung der Strähnen wurde wie oben beschrieben an vier Meßpunkten farbmeterisch vermessen und die Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Als Referenz diente die Färbung einer Strähne nach den Behandlungsschritten a), b) und d) (Versuch 2a; keine Farbfixierung).

|            | Strähnenbehandlung         | Farbstärke in % |
|------------|----------------------------|-----------------|
| Versuch 2a | Schritte a), b) und d)     | 100             |
| Versuch 2b | Schritte a), b), c) und d) | 110             |
| Versuch 2c | Schritte a), b), c) und d) | 105             |

Die mit Transglutaminase und Soja behandelten Strähnen fühlten sich auch nach dem Shampoonieren leicht gefestigter an. Strähnen, die nur mit Soja und nicht mit Transglutaminase behandelt wurden, wiesen diesen Effekt nach dem Shampoonieren nicht auf.

Beispiel 3: Farbfixierung einer temporären Tönung

a) Vorbehandlung

Strähnen der Fa. Kerling (0,5g Kerling, Naturweiß) wurden zwei herkömmlichen Blondierungen mit dem Handelsprodukt Poly Blonde Intensivauhfeller Ultra (Oxidation durch 5,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 10,7 Gew.-% Ammoniumperoxodisulfat) und zwei herkömmlichen Dauerwellbehandlungen mit dem Handelsprodukt Poly Lock-

Normale Dauerwelle unterzogen. Im Rahmen einer Dauerwellbehandlung wurden die Fasern jeweils in einem ersten Schritt für 30 Minuten bei Raumtemperatur der Reduktionslösung (enthaltend 7,9 Gew.-% Thioglykolsäure) ausgesetzt, mit reinem Wasser gespült und anschließend bei Raumtemperatur für 10 Minuten fixiert (Oxidationslösung, enthaltend 2,6 Gew.-% Wasserstoffperoxid). Nach der oxidativen Behandlung wurden die Fasern jeweils erneut gespült und getrocknet.

b) Färbung

Anschließend wurde auf die Strähnen 1g der Färbecreme des Handelsproduktes Live Soft Toner Kastanie (enthaltend die Farbstoffe 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol, HC Blue No. 2 und HC Red No. 3) aufgetragen und dort 30min bei 32°C belassen. Danach wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

c) Farbfixierung

Zur Farbfixierung wurden die Strähnen jeweils bei einer Temperatur von 50°C zunächst 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Casein-Lösung (30mg/ml, mit TRIS-HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) und anschließend 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Transglutaminase-Lösung (50mg/ml Activa® WM, entsprechend 0,5mg/ml Aktivsubstanz mit TRIS-HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) getaucht.

d) Überprüfung der Waschechtheit

Zum Nachweis des Waschechtheit wurden die Strähnen abschließend mit einem herkömmlichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Der Waschvorgang wurde insgesamt dreimal durchgeführt.

Die Färbung der Strähnen wurde wie oben beschrieben an vier Meßpunkten farbmeterisch vermessen und die Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Als Referenz diente die Färbung einer Strähne nach den Behandlungsschritten a), b) und d) (Versuch 1a; keine Farbfixierung).

|            | Strähnenbehandlung         | $\Delta E$ | Farbstärke in % |
|------------|----------------------------|------------|-----------------|
| Versuch 3a | Schritte a), b) und d)     | 0          | 100             |
| Versuch 3b | Schritte a), b), c) und d) | 1,52       | 110             |

Die mit Transglutaminase und Casein behandelten Strähnen fühlten sich auch nach dem Shampooieren gefestigt an. Strähnen, die nur mit Casein und nicht mit Transglutaminase behandelt wurden, wiesen diesen Effekt nach dem Shampooieren nicht auf.



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern mit Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Fasern (A) mindestens ein Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens ein Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, aufgebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym eine calciumunabhängige Transglutaminase ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität ein Protein oder ein Proteinhydrolysat ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität ausgewählt ist aus Casein, Sojaprotein und Weizenprotein.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität ein synthetisch mit einer  $\text{H}_2\text{N-R}$ -Gruppe oder einer  $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{-R}'$ -Gruppe funktionalisierter Wirkstoff ist, wobei R und R' stehen für eine unverzweigte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylengruppe.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität mindestens eine  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ -Gruppe trägt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität mindestens eine  $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppe trägt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt die Färbezubereitung und in einem zweiten Schritt die Enzymzubereitung gemeinsam mit dem Wirkstoff mit Substrataktivität auf die Fasern aufgebracht werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkzeit 3 bis 120 Minuten beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern vor dem Färbvorgang vorbehandelt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit einem Oxidationsmittel vorbehandelt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit einem Reduktionsmittel vorbehandelt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern mit einem Enzym vorbehandelt werden.
14. Verwendung von (A) mindestens einem Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens einem Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, zur Verbesserung der Waschechtheit von Färbungen keratinischer Fasern.
15. Zweiteiliges Kit zum Färben keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß es eine erste Zubereitung, enthaltend eine (a) Färbemittelzusammensetzung und (b) einen Wirkstoff mit Substrataktivität, und eine zweite Zusammensetzung, enthaltend (c) ein Enzym vom Typ der Transglutaminase, enthält.
16. Zweiteiliges Kit zum Färben keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß es eine erste Zubereitung, enthaltend (a) eine Färbemittelzusammensetzung und (c) ein Enzym vom Typ der Transglutaminase, und eine zweite Zusammensetzung, enthaltend (b) einen Wirkstoff mit Substrataktivität, enthält.
17. Dreiteiliges Kit zum Färben keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß es (a) eine Färbezusammensetzung, (b) eine Zusammensetzung, enthaltend einen Wirkstoff mit Substrataktivität, und (c) eine Zusammensetzung, enthaltend ein Enzym vom Typ der Transglutaminase, enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08923

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/13 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 899 330 A (OREAL)<br>3 March 1999 (1999-03-03)<br>page 5, column 7, paragraph 45<br>page 6, column 9, line 29 - line 31<br>page 9, column 16, line 44 - line 47;<br>claims 1,12,15          | 1,3-7                 |
| A          | US 5 490 980 A (BAILEY PETER L ET AL)<br>13 February 1996 (1996-02-13)<br>cited in the application<br>* siehe auch das gesamte Dokument *<br>column 7, line 64 -column 8, line 18;<br>claims 1,3 | 1-17                  |
| A          | WO 99 36570 A (PERICOR SCIENCE INC)<br>22 July 1999 (1999-07-22)<br>claims 1,14,46-50  | 1-17                  |
|            | -/--   |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 2001

Date of mailing of the international search report

05/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Minas, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 00/08923

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | WO 97 41215 A (HENRIKSEN LOTTE RUGHOLM<br>;LYKKE MADS (DK); NOVONORDISK AS (DK))<br>6 November 1997 (1997-11-06)<br>page 11, line 6 -page 13, line 29<br>page 5, line 23 - line 25; claims;<br>examples 3,4<br>---                   | 1-17                  |
| P,X        | WO 99 60200 A (NOVO NORDISK BIOCHEM NORTH<br>AME) 25 November 1999 (1999-11-25)<br>page 3, paragraph 3<br>page 5, last line -page 6, line 27<br>page 10, line 4 -page 11, line 19; claims<br>1,2<br>---                              | 1-3,5,<br>10-14       |
| A          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199038<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class D16, AN 1990-287814<br>XP002159661<br>& JP 02 204407 A (KANEBO LTD),<br>14 August 1990 (1990-08-14)<br>abstract<br>---                    | 1-17                  |
| A          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199338<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class D12, AN 1993-297456<br>XP002159662<br>& JP 05 207864 A (AJINOMOTO KK),<br>20 August 1993 (1993-08-20)<br>abstract<br>---                  | 1-17                  |
| A          | GARDENER, JOHN M, ET AL.: "An<br>investigation into the action of<br>transglutaminase on human hair"<br>J.SOC.COSMET.CHEM.,<br>vol. 46, no. 1, February 1995 (1995-02),<br>pages 11-28, XP000979499<br>page 25, paragraph 2<br>----- | 1-17                  |

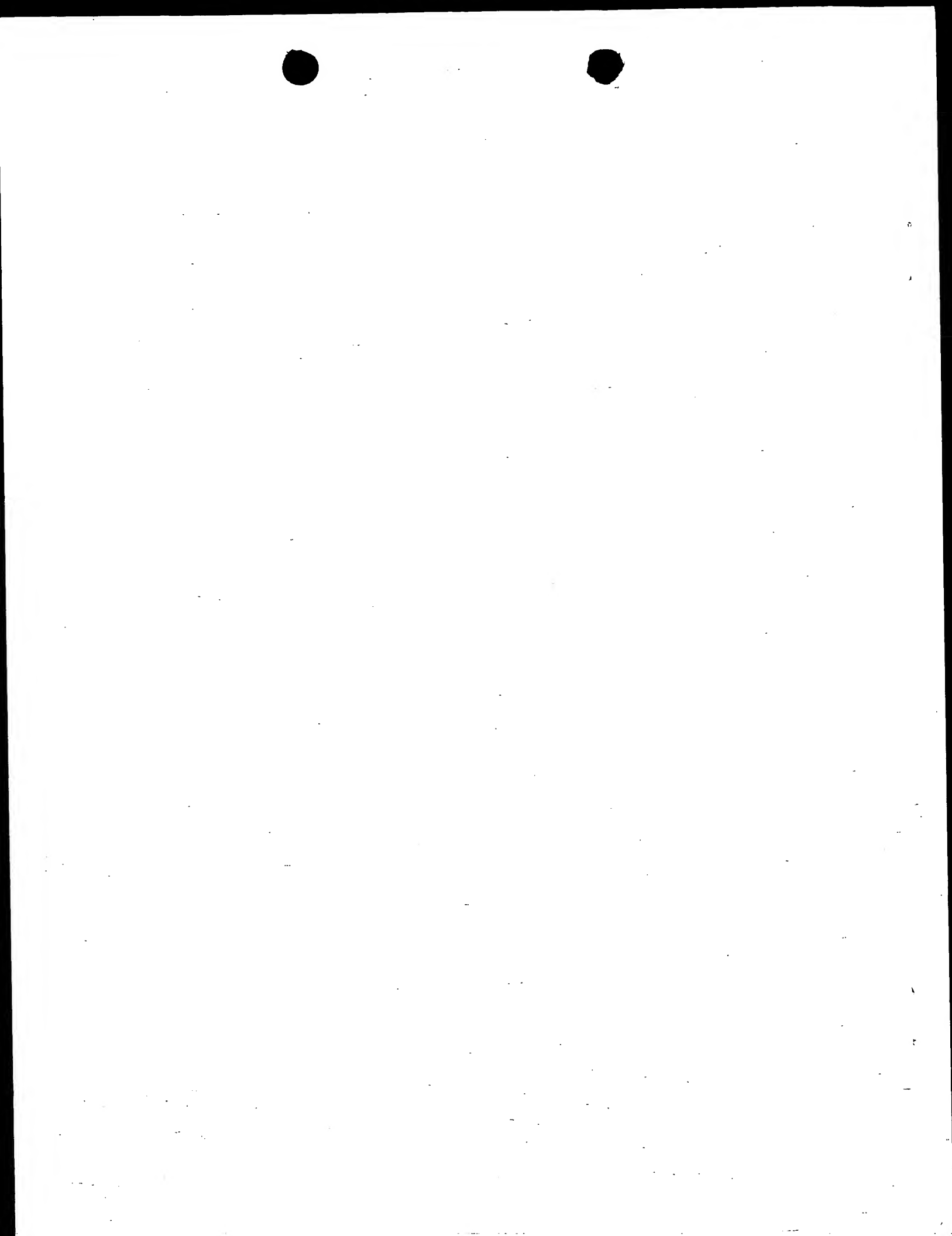
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08923

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|--|--|
| EP 0899330                                | A | 03-03-1999          | FR 2767833 A<br>CA 2243633 A<br>JP 11139933 A                                | 05-03-1999<br>28-02-1999<br>25-05-1999                             |
| US 5490980                                | A | 13-02-1996          | NONE   |  |
| WO 9936570                                | A | 22-07-1999          | EP 1054998 A   | 29-11-2000   |
| WO 9741215                                | A | 06-11-1997          | AU 2635097 A<br>EP 0896618 A   | 19-11-1997<br>17-02-1999   |
| WO 9960200                                | A | 25-11-1999          | US 6051033 A<br>AU 3986199 A<br>AU 4074699 A<br>WO 9960199 A<br>US 6140109 A | 18-04-2000<br>06-12-1999<br>06-12-1999<br>25-11-1999<br>31-10-2000 |
| JP 2204407                                | A | 14-08-1990          | JP 2719166 B   | 25-02-1998   |
| JP 5207864                                | A | 20-08-1993          | NONE   |  |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08923

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K7/13 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | EP 0 899 330 A (OREAL)<br>3. März 1999 (1999-03-03)<br>Seite 5, Spalte 7, Absatz 45<br>Seite 6, Spalte 9, Zeile 29 - Zeile 31<br>Seite 9, Spalte 16, Zeile 44 - Zeile 47;<br>Ansprüche 1,12,15        | 1,3-7              |
| A          | US 5 490 980 A (BAILEY PETER L ET AL)<br>13. Februar 1996 (1996-02-13)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>* siehe auch das gesamte Dokument *<br>Spalte 7, Zeile 64 -Spalte 8, Zeile 18;<br>Ansprüche 1,3 | 1-17               |
| A          | WO 99 36570 A (PERICOR SCIENCE INC)<br>22. Juli 1999 (1999-07-22)<br>Ansprüche 1,14,46-50   | 1-17               |
|            | ---<br>-/-  |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Minas, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A         | WO 97 41215 A (HENRIKSEN LOTTE RUGHOLM<br>;LYKKE MADS (DK); NOVONORDISK AS (DK))<br>6. November 1997 (1997-11-06)<br>Seite 11, Zeile 6 -Seite 13, Zeile 29<br>Seite 5, Zeile 23 - Zeile 25; Ansprüche;<br>Beispiele 3,4  | 1-17               |
| P,X       | WO 99 60200 A (NOVO NORDISK BIOCHEM NORTH<br>AME) 25. November 1999 (1999-11-25)<br>Seite 3, Absatz 3<br>Seite 5, letzte Zeile -Seite 6, Zeile 27<br>Seite 10, Zeile 4 -Seite 11, Zeile 19;<br>Ansprüche 1,2             | 1-3,5,<br>10-14    |
| A         | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199038<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class D16, AN 1990-287814<br>XP002159661<br>& JP 02 204407 A (KANEBO LTD),<br>14. August 1990 (1990-08-14)<br>Zusammenfassung       | 1-17               |
| A         | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199338<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class D12, AN 1993-297456<br>XP002159662<br>& JP 05 207864 A (AJINOMOTO KK),<br>20. August 1993 (1993-08-20)<br>Zusammenfassung     | 1-17               |
| A         | GARDENER, JOHN M, ET AL.: "An<br>investigation into the action of<br>transglutaminase on human hair"<br>J.SOC.COSMET.CHEM.,<br>Bd. 46, Nr. 1, Februar 1995 (1995-02),<br>Seiten 11-28, XP000979499<br>Seite 25, Absatz 2 | 1-17               |



# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08923

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |            | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| EP 0899330   | A | 03-03-1999                    | FR                                | 2767833 A  | 05-03-1999                    |
|  |   |                               | CA                                | 2243633 A  | 28-02-1999                    |
|  |   |                               | JP                                | 11139933 A | 25-05-1999                    |
| US 5490980   | A | 13-02-1996                    | KEINE                             |            |                               |
| WO 9936570   | A | 22-07-1999                    | EP                                | 1054998 A  | 29-11-2000                    |
| WO 9741215   | A | 06-11-1997                    | AU                                | 2635097 A  | 19-11-1997                    |
|  |   |                               | EP                                | 0896618 A  | 17-02-1999                    |
| WO 9960200   | A | 25-11-1999                    | US                                | 6051033 A  | 18-04-2000                    |
|  |   |                               | AU                                | 3986199 A  | 06-12-1999                    |
|  |   |                               | AU                                | 4074699 A  | 06-12-1999                    |
|  |   |                               | WO                                | 9960199 A  | 25-11-1999                    |
|  |   |                               | US                                | 6140109 A  | 31-10-2000                    |
| JP 2204407   | A | 14-08-1990                    | JP                                | 2719166 B  | 25-02-1998                    |
| JP 5207864   | A | 20-08-1993                    | KEINE                             |            |                               |

